

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/00229

REC'D 10 MAR 2000

WIPO 19.01.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 1月29日

4

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第022075号

出 願 人

Applicant (s):

出光石油化学株式会社

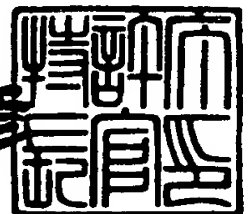
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月25日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3009604

【書類名】 特許願

【整理番号】 N98-0272

【提出日】 平成11年 1月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 12/08

【発明の名称】 オレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法

【請求項の数】 12

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 藪ノ内 伸浩

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

 【氏名】 南 裕

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

 【代表者】 河野 映二郎

【代理人】

 【識別番号】 100081765

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 東平 正道

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 041472

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9201726

【プルーフの要否】 要

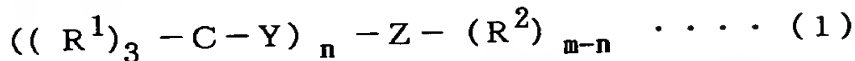
【書類名】 明細書

【発明の名称】 オレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 遷移金属化合物、
- (B) 酸素含有化合物、
- (C) 下記一般式 (1) で表される化合物、



(式中、 R^1 は、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Y は、16 族の元素を示し、Z は、2 族～13 族の金属元素を示す。 R^2 は、炭化水素基を示す。m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、n は、1～(m-1) の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

【請求項 2】 前記 (C) において、Y が酸素であり、Z がアルミニウムである請求項 1 に記載のオレフィン類の重合用触媒。

【請求項 3】 前記 (C) の化合物が、一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$ で表される化合物と、一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物との反応生成物である請求項 1 に記載のオレフィン類の重合用触媒。

(式中、 R^1 は、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数

6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。）

【請求項4】

(A) 遷移金属化合物、

(B) 酸素含有化合物、

(C1) 一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$ で表される化合物

(式中、 R^1 は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。

R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。）

(C2) 一般式 $Z (R^2)_m$ で表される化合物

(式中、Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。）

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

【請求項5】 前記3個の R^1 のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

【請求項6】 前記3個の R^1 のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基である請求項1～4のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

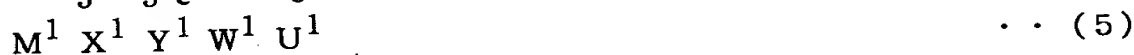
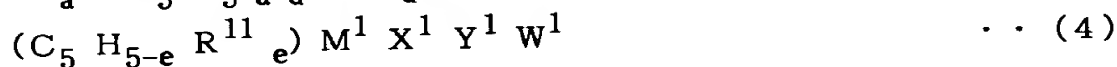
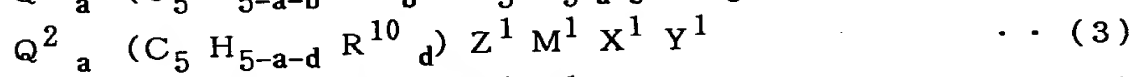
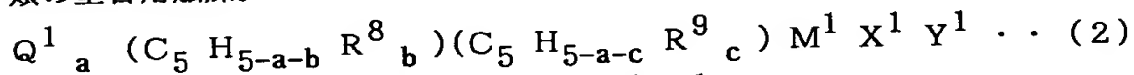
【請求項7】 前記3個の R^1 のすべてがフェニル基である請求項1～4の

いずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

【請求項 8】 前記 R^2 が炭素数 2 以上のアルキル基である請求項 1～7 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

【請求項 9】 前記 Z がアルミニウムである請求項 3～8 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

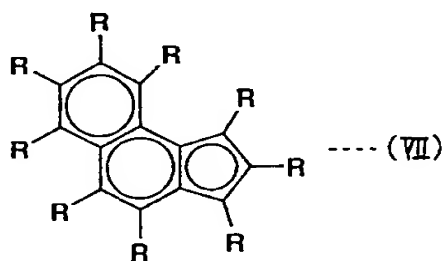
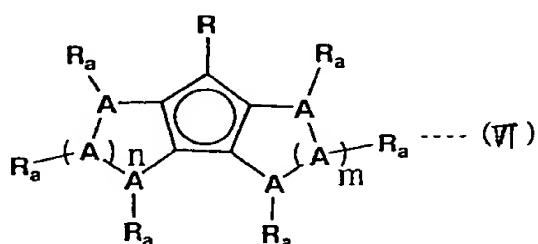
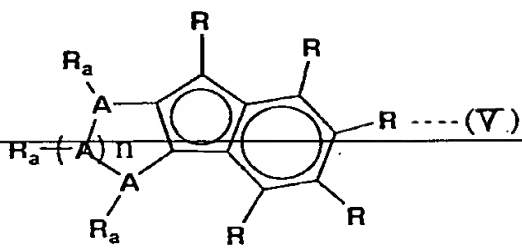
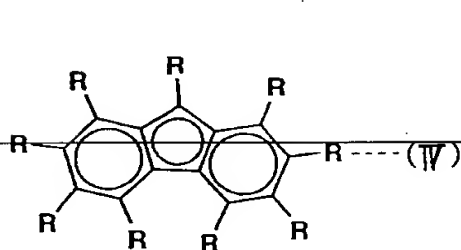
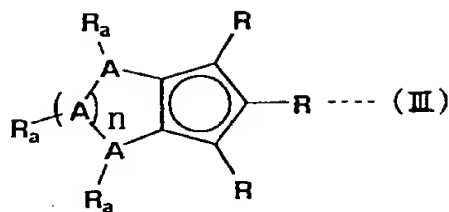
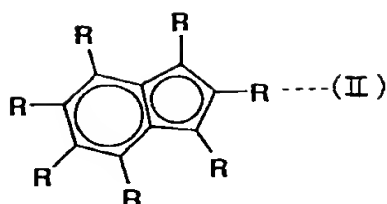
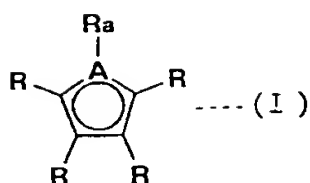
【請求項 10】 前記 (A) 遷移金属化合物が、下記の一般式 (2)～(6) のいずれかで表されるものである請求項 1～9 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-b} R^8_b$) 及び ($C_5 H_{5-a-c} R^9_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-d} R^{10}_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は 0、1 又は 2 である。 b 、 c 及び d は、 $a=0$ のときはそれぞれ 0～5 の整数、 $a=1$ のときはそれぞれ 0～4 の整数、 $a=2$ のときはそれぞれ 0～3 の整数を示す。 e は 0～5 の整数を示す。 M^1 は周期律表 4～6 族の遷移金属を示し、 M^2 は周期律表 8～10 族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 、 U^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 L^1 、 L^2 、 X^1 、 Y^1 、 W^1 および U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。〕

【請求項 11】 請求項 10 における一般式 (4) の ($C_5 H_{5-e} R^{11}_e$) 基が、下記一般式 (I)～(VII) で表されるいずれかである遷移金属化合物 (A) を用いる請求項 10 に記載のオレフィン類の重合用触媒。

【化 1】



〔式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基又は炭素数3～30のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基

を示し、Rは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。aは0、1又は2を示し、n及びmは、1以上の整数を示す。]

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン類の重合用触媒及び及びオレフィン系重合体の製造方法に関し、詳しくは、特定の化合物をその一成分とするオレフィン類の重合用触媒及び該触媒を用いた、安価な、しかも効率のよいオレフィン系重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、 π 配位子を有し、該 π 配位子と中心金属元素とが任意の基を介して結合してなる遷移金属化合物を触媒成分とするオレフィン系重合体製造用触媒、いわゆるメタロセン触媒が開発され、オレフィン系重合体の製造に供されている。

しかしながら、このような触媒を用いて十分な活性を得るためには、アルミノキサン等の多量の助触媒を必要とすることから、全触媒コストとしては高価なものになり、また、生成ポリマー中に助触媒に起因する触媒残渣が存在し、ポリマーの着色等の原因にもなるという問題があった。

【0003】

かかる状況に鑑み、助触媒の使用量を減らすべく、粘土や粘土鉱物等を代わりに用いる技術等が提案されている（特開平05-301917号公報，特開平06-136047号公報，特開平09-164510号，特開平01-009206号公報等）。

しかし、これらにおいても、十分な高活性のものが得られていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、オレフィン系重合体、特に、主としてシンジオタクチック構造を有するオレフィン系重合体を効率よく、安価に製造しうるオレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定の化合物をその一成分とする重合用触媒を用いることにより重合活性が向上し、酸素含有化合物等の助触媒の使用量を低減することができることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

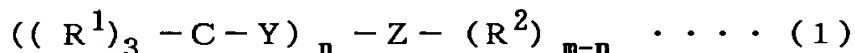
【0006】

すなわち、本発明は、以下のオレフィン類の重合用触媒及びオレフィン系重合体の製造方法を提供するものである。

1. (A) 遷移金属化合物、

(B) 酸素含有化合物、

(C) 下記一般式(1)で表される化合物、



(式中、 R^1 は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 Y は、16族の元素を示し、 Z は、2族～13族の金属元素を示す。 R^2 は、炭化水素基を示す。 m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、 n は、1～($m-1$)の整数を示す。)

及び、必要に応じて用いられる(D)アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

2. 前記(C)において、 Y が酸素であり、 Z がアルミニウムである上記1に記載のオレフィン類の重合用触媒。

3. 前記 (C) の化合物が、一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$ で表される化合物と、一般式 $Z (R^2)_m$ で表される化合物との反応生成物である上記 1 に記載のオレフィン類の重合用触媒。

(式中、 R^1 は、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。 Z は、2 族～13 族の金属元素を、 m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

4. (A) 遷移金属化合物、

(B) 酸素含有化合物、

(C1) 一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$ で表される化合物

(式中、 R^1 は、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示す。)

(C2) 一般式 $Z (R^2)_m$ で表される化合物

(Z は、2 族～13 族の金属元素を、 m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。

5. 前記 3 個の R^1 のうち、少なくとも 1 つが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基である上記 1 ～ 4 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

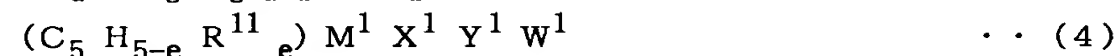
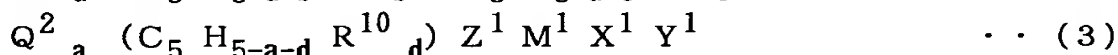
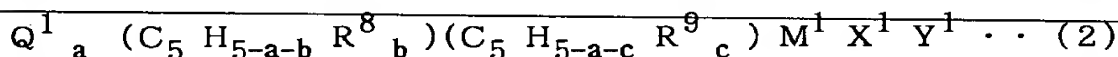
6. 前記 3 個の R^1 のすべてが炭素数 6 ～ 30 の芳香族炭化水素基である上記 1 ～ 4 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

7. 前記 3 個の R^1 のすべてがフェニル基である上記 1 ～ 4 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

8. 前記 R^2 が炭素数 2 以上のアルキル基である上記 1 ～ 7 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

9. 前記 Z がアルミニウムである上記 3 ～ 8 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。

10. 前記 (A) 遷移金属化合物が、下記の一般式 (2) ～ (6) のいずれかで表されるものである上記 1 ～ 9 のいずれかに記載のオレフィン類の重合用触媒。



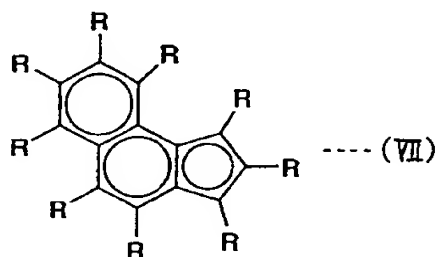
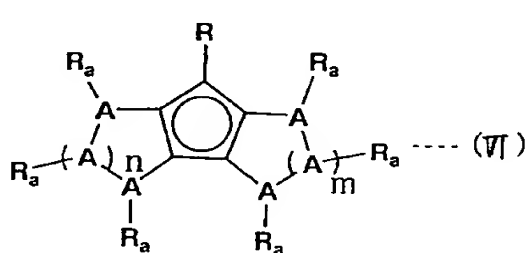
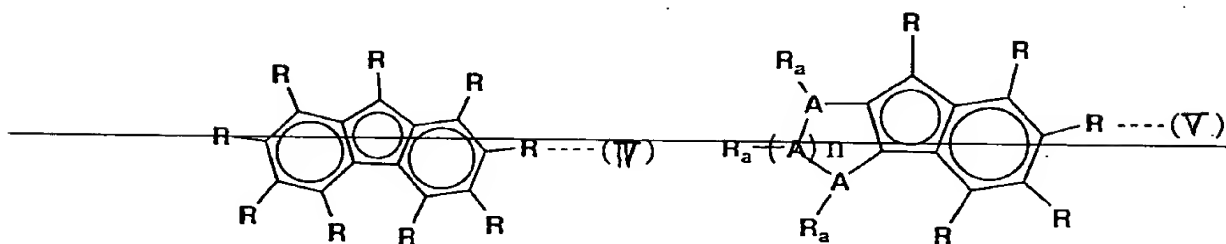
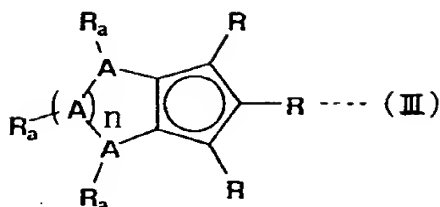
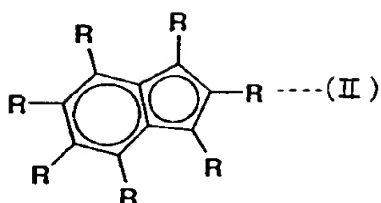
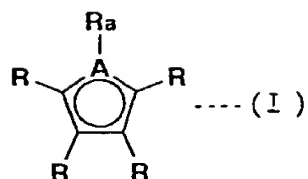
〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-b} R^8_b$) 及び ($C_5 H_{5-a-c} R^9_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-d} R^{10}_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一も異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は 0、1 又は 2 である。 b 、 c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0 ～ 5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0 ～ 4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0 ～ 3 の整数を示す。 e は 0 ～ 5 の整数を示す。 M^1 は周期律表 4 ～ 6 族の遷移金属を示し、 M^2 は周期律表 8 ～ 10 族の遷移金属を示す。また、 L^1 、 L^2 はそれぞれ

配位結合性の配位子を表わし、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 、 W^1 、 U^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 L^1 、 L^2 、 X^1 、 Y^1 、 W^1 および U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

11. 上記10における一般式(4)の $(C_5H_{5-e}R^{11}_e)$ 基が、下記一般式(I)～(VII)で表されるいずれかである遷移金属化合物(A)を用いる上記10に記載のオレフィン類の重合用触媒。

【0007】

【化 2】



【0008】

[式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カル

ボキシル基又は炭素数 3～30 のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、R は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。a は 0、1 又は 2 を示し、n 及び m は、1 以上の整数を示す。]

13. 上記 1～11 のいずれかに記載の重合用触媒を用いてオレフィンを重合することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態について詳しく説明する。

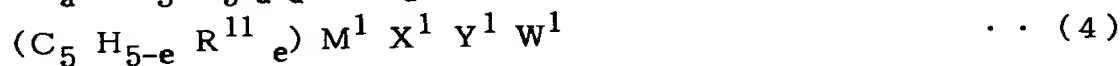
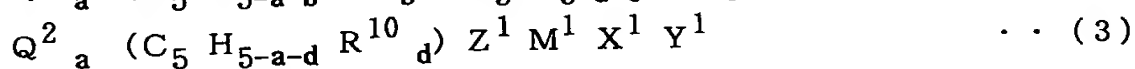
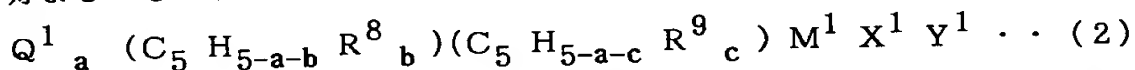
I. オレフィン類の重合用触媒

1. オレフィン類の重合用触媒の各成分

本発明のオレフィン類の重合用触媒は、(A) 遷移金属化合物、(B) 酸素含有化合物、及び (C) 後述する一般式 (1) で表される化合物、及び必要に応じて用いられる (D) アルキル化剤からなるものである。以下に、各成分について説明する。

(1) (A) 遷移金属化合物

本発明において用いられる (A) 遷移金属化合物としては、各種のものが使用可能であるが、周期律表 4～6 族遷移金属化合物または 8～10 族遷移金属化合物が好ましく用いられる。周期律表 4～6 族遷移金属化合物としては、下記の一般式 (1)～(4) で表されるものを好ましいものとして挙げることができ、周期律表 8～10 族の遷移金属化合物としては、下記の一般式 (5) で表されるものを好ましいものとして挙げることができる。



〔式中、 Q^1 は二つの共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-b} R^8_b$) 及び ($C_5 H_{5-a-c} R^9_c$) を架橋する結合性基を示し、 Q^2 は共役五員環配位子 ($C_5 H_{5-a-$

$d R^{10}_d$) と Z^1 基を架橋する結合性基を示す。 R^8 , R^9 , R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ炭化水素基、ハロゲン原子、アルコキシ基、珪素含有炭化水素基、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、複数あるときは、互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造を形成してもよい。 a は 0, 1 又は 2 である。 b , c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0~5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0~4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0~3 の整数を示す。 e は 0~5 の整数を示す。 M^1 は周期律表 4~6 族の遷移金属を示し、 M^2 は周期律表 8~10 族の遷移金属を示す。また、 L^1 , L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 , Y^1 , Z^1 , W^1 , U^1 はそれぞれ共有結合性又はイオン結合性の配位子を表している。なお、 L^1 , L^2 , X^1 , Y^1 , W^1 および U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。]

上記一般式 (2), (3) における Q^1 及び Q^2 の具体例としては、(1) メチレン基, エチレン基, イソプロピレン基, メチルフェニルメチレン基, ジフェニルメチレン基, シクロヘキシレン基などの炭素数 1~4 のアルキレン基, シクロアルキレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(2) シリレン基, ジメチルシリレン基, メチルフェニルシリレン基, ジフェニルシリレン基, ジシリレン基, テトラメチルジシリレン基などのシリレン基, オリゴシリレン基又はその側鎖低級アルキル若しくはフェニル置換体、(3) ゲルマニウム, リン, 窒素, 硼素又はアルミニウムを含む炭化水素基〔低級アルキル基, フェニル基, ヒドロカルビルオキシ基 (好ましくは低級アルコキシ基) など〕、具体的には $(CH_3)_2Ge$ 基, $(C_6H_5)_2Ge$ 基, $(CH_3)P$ 基, $(C_6H_5)P$ 基, $(C_4H_9)N$ 基, $(C_6H_5)N$ 基, $(CH_3)B$ 基, $(C_4H_9)B$ 基, $(C_6H_5)B$ 基, $(C_6H_5)Al$ 基, $(CH_3O)Al$ 基などが挙げられる。これらの中で、アルキレン基及びシリレン基が好ましい。

【0010】

また、 $(C_5H_{5-a-b}R^8_b)$, $(C_5H_{5-a-c}R^9_c)$ 及び $(C_5H_{5-a-d}R^{10}_d)$ は共役五員環配位子であり、 R^8 , R^9 及び R^{10} は、それぞれ炭化水素基, ハロゲン原子, アルコキシ基, 珪素含有炭化水素基, リン含有炭化水素基, 窒素含有炭化水素基又は硼素含有炭化水素基を示し、 a は 0, 1 又は 2 である。

b, c 及び d は、 $a = 0$ のときはそれぞれ 0~5 の整数、 $a = 1$ のときはそれぞれ 0~4 の整数、 $a = 2$ のときはそれぞれ 0~3 の整数を示す。ここで、炭化水素基としては、炭素数 1~20 のものが好ましく、特に炭素数 1~12 のものが好ましい。この炭化水素基は一価の基として、共役五員環基であるシクロペンタジエニル基と結合していてもよく、またこれが複数個存在する場合には、その 2 個が互いに結合してシクロペンタジエニル基の一部と共に環構造を形成していてもよい。すなわち、該共役五員環配位子の代表例は、置換又は非置換のシクロペンタジエニル基、インデニル基及びフルオレニル基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素及びフッ素原子が挙げられ、アルコキシ基としては、炭素数 1~12 のものが好ましく挙げられる。珪素含有炭化水素基としては、例えば $-\text{Si}(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})(\text{R}^{14})$ (R^{12} , R^{13} 及び R^{14} は炭素数 1~24 の炭化水素基) などが挙げられ、リン含有炭化水素基、窒素含有炭化水素基及び硼素含有炭化水素基としては、それぞれ $\text{P}-(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})$, $-\text{N}(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})$ 及び $-\text{B}(\text{R}^{15})(\text{R}^{16})$ (R^{15} 及び R^{16} は炭素数 1~18 の炭化水素基) などが挙げられる。 R^8 , R^9 及び R^{10} がそれぞれ複数ある場合には、複数の R^8 , 複数の R^9 及び複数の R^{10} は、それぞれにおいて同一であっても異なってもよい。また、一般式 (2) において、共役五員環配位子 ($\text{C}_5\text{H}_{5-a-b}\text{R}^8_b$) 及び ($\text{C}_5\text{H}_{5-a-c}\text{R}^9_c$) は同一であっても異なってもよい。

【0011】

一方、 M^1 は周期律表 4~6 族の遷移金属元素を示し、具体例としてはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン、タングステンなどを挙げることができるが、これらの中でチタニウム、ジルコニウム及びハフニウムが好ましく、特にジルコニウムが好適である。 Z^1 は共有結合性の配位子であり、具体的には酸素 ($-\text{O}-$), 硫黄 ($-\text{S}-$), 炭素数 1~20、好ましくは 1~10 のアルコキシ基、炭素数 1~20、好ましくは 1~12 のチオアルコキシ基、炭素数 1~40、好ましくは 1~18 の窒素含有炭化水素基、炭素数 1~40、好ましくは 1~18 のリン含有炭化水素基を示す。 X^1 及び Y^1 は、それぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1~20、好ましくは 1~10 の炭化水素基、炭素数 1~20、好ましくは 1~10 の

アルコキシ基, アミノ基, 炭素数 1~20、好ましくは 1~12 のリン含有炭化水素基 (例えば、ジフェニルホスフィン基など) 又は炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の珪素含有炭化水素基 (例えば、トリメチルシリル基など), 炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物 (例えば $B(C_6H_5)_4$, BF_4) を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化基が好ましい。この X^1 及び Y^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。なお、 X^1 及び Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0012】

また、上記一般式 (4) において、 M^1 は上記と同様に周期律表 4~6 族の遷移金属であり、また、 X^1 及び Y^1 は上記と同じである。また、 W^1 は X^1 及び Y^1 と同じである。すなわち、 W^1 はそれぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子, ハロゲン原子, 炭素数 1~20、好ましくは 1~10 の炭化水素基, 炭素数 1~20、好ましくは 1~10 のアルコキシ基, アミノ基, 炭素数 1~20、好ましくは 1~12 のリン含有炭化水素基 (例えば、ジフェニルホスフィン基など) 又は炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の珪素含有炭化水素基 (例えば、トリメチルシリル基など), 炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物 (例えば $B(C_6H_5)_4$, BF_4) を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化基が好ましい。 X^1 、 Y^1 及び W^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。なお、 X^1 、 Y^1 及び W^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0013】

また、上記一般式 (5) において、 M^1 は上記と同様に周期律表 4~6 族の遷移金属であり、また、 X^1 、 Y^1 及び W^1 は上記と同じである。また、 U^1 は X^1 、 Y^1 及び W^1 と同じである。すなわち、 U^1 はそれぞれ共有結合性の配位子であり、具体的には水素原子, ハロゲン原子, 炭素数 1~20、好ましくは 1~10 の炭化水素基, 炭素数 1~20、好ましくは 1~10 のアルコキシ基, アミノ基, 炭素数 1~20、好ましくは 1~12 のリン含有炭化水素基 (例えば、ジフェニルホスフィン基など) 又は炭素数 1~20、好ましくは 1~12 の珪素含有炭化水素基 (例えば、トリメチルシリル基など), 炭素数 1~20、好ましく

は 1 ~ 12 の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物（例えば $B(C_6H_5)_4$, BF_4 ）を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化基が好ましい。 X^1 、 Y^1 、 W^1 及び U^1 はたがいに同一であっても異なってもよい。なお、 X^1 、 Y^1 、 W^1 及び U^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0014】

(I) 前記一般式 (2) 及び (3) で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。なお、以下の具体例におけるチタニウムの部分についてジルコニウムと置き換えたものについても同様に例示することができる。

①ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（メチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（n-ブチルシクロペンタジエニル）チタニウムジクロリド、ビス（インデニル）チタニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）チタニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムクロロヒドリド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルチタニウムクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジネオペンチルチタニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジヒドロチタニウム、（シクロペンタジエニル）（インデニル）チタニウムジクロリド、（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリドなどの架橋する結合基を有さず共役五員環配位子を 2 個有する遷移金属化合物、

②メチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）チタニウムジクロリド、メチレンビス（インデニル）チタニウムクロロヒドリド、エチレンビス（インデニル）メチルチタニウムクロリド、エチレンビス（インデニル）メトキシクロロチタニウム、エチレンビス（インデニル）チタニ

ウムジエトキシド, エチレンビス (インデニル) ジメチルチタニウム, エチレン
 ビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, エチ
 レンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2,
 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2-メチル-
 4-トリメチルシリルインデニル) チタニウムジクロリド, エチレンビス (2,
 4-ジメチル-5, 6, 7-トリヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, エ
 チレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシク
 ロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2-メチル-4-
 ーブチルシクロペンタジエニル) (3'-
 ーブチル-5'-メチルシクロペンタジ
 エニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 3, 5-トリメチルシクペンタ
 ジエニル) (2', 4', 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウム
 ジクロリド, イソプロピリデンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロ
 リド, イソプロピリデンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピ
 リデンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, イソプロピ
 リデン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3' 5'-ジメチルシクロ
 ペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチル-4-
 ーブチルシクロペンタジエニル) (3'-
 ーブチル-5'-メチルシクロペ
 ンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3
 , 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メチレン (シク
 ロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムクロ
 ロヒドリド, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペン
 タジエニル) ジメチルチタニウム, メチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4
 -ジメチルシクロペンタジエニル) ジフェニルチタニウム, メチレン (シクロペ
 ンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, メ
 チレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニ
 ウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチ
 ルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペ
 ンタジエニル) (2, 3, 4, 5-テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニ
 ウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (3-メチルイン

デニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, イソプロピリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, エチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, エチレン (2, 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, シクロヘキシリデン (2, 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリドなどのアルキレン基で架橋した共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物

③ジメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレンビス (2, 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2, 4-ジメチルシクロペンタジエニル) (3', 5'-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, フェニルメチルシリレン (2

， 3， 5-トリメチルシクロペンタジエニル) (2'， 4'， 5'-トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， フェニルメチルシリレンビス (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， ジフェニルシリレンビス (2， 4-ジメチルインデニル) チタニウムジクロリド， ジフェニルシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド， ジフェニルシリレンビス (2-メチルインデニル) チタニウムジクロリド， テトラメチルジシリレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド， テトラメチルジシリレンビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， テトラメチルジシリレン (3-メチルシクロペンタジエニル) (インデニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3， 4-ジメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラメチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (3， 4-ジエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (トリエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (テトラエチルシクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (2， 7-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (2， 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (2， 5-ジエチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド， ジエチルシリレン (2-メチルシクロペンタジエニル) (2'， 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメチルシリレン (2， 5-ジメチルシクロペンタジエニル) (2'， 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド， ジメ

チルシリレン (2-エチルシクロペンタジエニル) (2', 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (2, 7'-ジ-*tert*-ブチルフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (メチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジメチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (エチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (ジエチルシクロペンタジエニル) (オクタヒドロフルオレニル) チタニウムジクロリドなどのシリレン基架橋共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

④ジメチルゲルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリド, メチルアルミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルホスフィレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, エチルボレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレンビス (インデニル) チタニウムジクロリド, フェニルアミレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) チタニウムジクロリドなどのゲルマニウム, アルミニウム, 硼素, リン又は窒素を含む炭化水素基で架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑤ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (フェニル) アミノチタニウムジクロリド, インデニル-ビス (フェニル) アミノチタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニル-ビス (トリメチルシリル) アミノチタニウムジクロリド, ペンタメチルシクロペンタジエニルフェノキシチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) -*tert*-ブチルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) デシルアミノチタニウムジクロリド, ジメチルシリレン (テトラヒドロインデニル) [ビス (トリメチルシリル) アミノ] チタニウムジクロリド, ジメチルゲルミレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) フェニルアミノチタニウム

ジクロリド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロリドなどの共役五員環配位子を1個有する遷移金属化合物、

⑥ (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) -ビス (シクロペンタジエニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジメチルチタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ジベンジルチタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリル) チタニウム, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-イソプロピリデン) -ビス (シクロペンタジエニル) ビス (トリメチルシリルメチル) チタニウム, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-エチレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-エチレン) (2, 2'-ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリド, (1, 1'-ジメチルシリレン) (2, 2'-シクロヘキシリデン) -ビス (インデニル) チタニウムジクロリドなどの配位子同士が二重架橋された共役五員環配位子を2個有する遷移金属化合物、

⑦さらには、上記①～⑥に記載の化合物において、これらの化合物の塩素原子を臭素原子、ヨウ素原子、水素原子、メチル基、フェニル基などに置き換えたもの、また、上記遷移金属化合物の中心金属のチタニウムをジルコニウム、ハフニウム、ニオブ、モリブデン又はタングステンなどに置き換えたものを挙げることができる。

(II) 前記一般式 (4) で表される遷移金属化合物の具体例として、以下の化合物を挙げることができる。

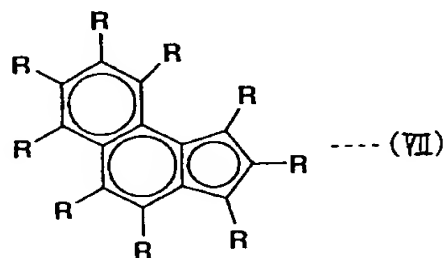
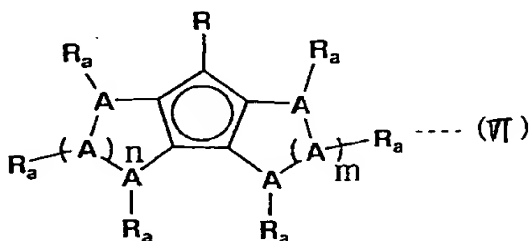
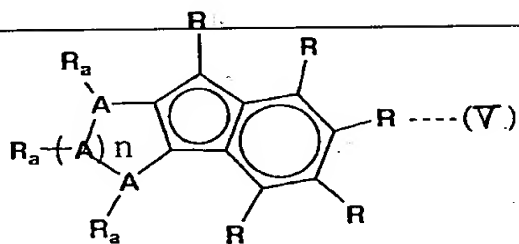
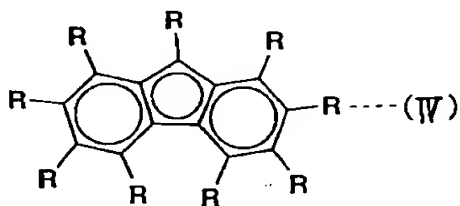
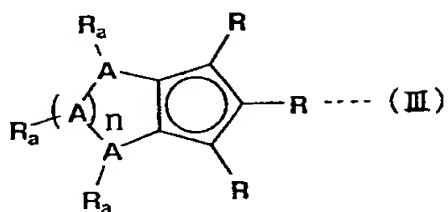
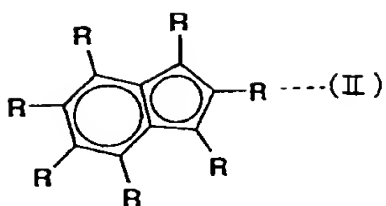
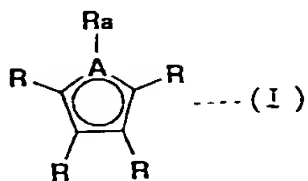
【0015】

中でも、上記一般式 (4) 中の $(C_5 H_{5-e} R^{11}_e)$ 基が、下記一般式 (I)

～(VII)で表せられる遷移金属化合物が好ましい。

【0016】

【化3】



【0017】

〔式中、Aは13、14、15又は16族の元素を示し、Aは、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Rは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～3

0 のアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のアリーロキシ基、炭素数 1 ～ 30 のチオアルコキシ基、炭素数 6 ～ 30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基、炭素数 3 ～ 30 のアルキルシリル基、アルキルシリルアルキル基を示し、R は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、また、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。a は 0、1 又は 2 を示し、n 及び m は、1 以上の整数を示す。]

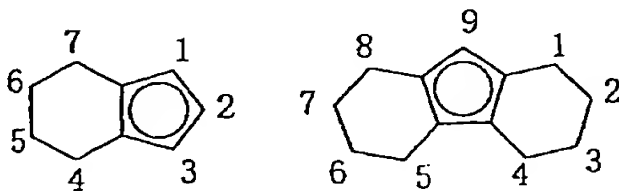
この $(C_5 H_{5-e} R^{11}_e)$ 基の具体例としては、例えば、以下のものが挙げられる。

【0018】

なお、インデニル誘導体及びフルオレニル誘導体について、以下に示す置換基の位置番号を用いている。

【0019】

【化 4】



【0020】

シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジメチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリメチルシクロペンタジエニル基、1, 3, 4-トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、1, 2-ジエチルシクロペンタジエニル基、1, 3-ジエチルシクロペンタジエニル基、1, 2, 3-トリエチルシクロペンタジエニル基、1, 3, 4-トリエチルシクロペンタジエニル基、テトラエチルシクロペンタジエニル基、ペンタエチルシクロペンタジエニル基、イ

ンデニル基、1-メチルインデニル基、1, 2-ジメチルインデニル基、1, 3-ジメチルインデニル基、1, 2, 3-トリメチルインデニル基、2-メチルインデニル基、1-エチルインデニル基、1-エチル-2-メチルインデニル基、1-エチル-3-メチルインデニル基、1-エチル-2, 3-ジメチルインデニル基、1, 2-ジエチルインデニル基、1, 3-ジエチルインデニル基、1, 2, 3-トリエチルインデニル基、2-エチルインデニル基、1-メチル-2-エチルインデニル基、1, 3-ジメチル-2-エチルインデニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジエチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジエチル、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1-メチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、1, 3-ジメチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、9-メチルフルオレニル基、9-エチルフルオレニル基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニル基、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基、9-メチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基、9-エチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニル基等が挙げられる。

【0021】

前記一般式(4)で表される遷移金属化合物の具体例を以下に示す。なお、以下の具体例におけるチタニウムの部分についてジルコニウムと置き換えたものについても同様に例示することができる。

シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、シクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ジメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、トリメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、テトラメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメチル、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリベンジル、インデニルチタニウムトリクロリド、インデニルチタニウムトリメチル、インデニルチタニウムトリメトキシド、インデニルチタニウムトリベンジル、1-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、1-メチルインデニルチタニウムトリメチル、1-メチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチルインデニルチタニウムトリベンジル、2-メチルインデニルチタニウムトリクロリド、2-メチルインデニルチタニウムトリメチル、2-メチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリクロリド、

1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3-トリメチルインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7-ヘプタメチルインデニルチタニウムトリベンジル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジメチル、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロイン

デニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ
 インデニルチタニウムトリメトキシド、1, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-
 テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリメチル-4
 , 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3-
 トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、
 1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウム
 トリメトキシド、1, 2, 3-トリメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロイン
 デニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロイ
 ンデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ
 インデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロ
 インデニルチタニウムトリメトキシド、1-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒ
 ドロインデニルチタニウムトリベンジル、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6
 , 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-2-メチ
 ル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチ
 ル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメト
 キシド、1-エチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチ
 タニウムトリベンジル、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒド
 ロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6,
 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-3-メチル
 -4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル
 -3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキ
 シド、1-エチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタ
 ニウムトリベンジル、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラ
 ヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-エチル-2, 3-ジメチル-4
 , 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-エチル-2
 , 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメト
 キシド、1-エチル-2, 3-ジメチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデ
 ニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒド
 ロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2-ジエチル-4, 5, 6, 7-テ

トラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジエチル-4, 5, 6,
 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジエチル-4,
 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2-ジエ
 チル-3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリク
 ロリド、1, 2-ジエチル、3-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデ
 ニルチタニウムトリメチル、1, 2-ジエチル-3-メチル-4, 5, 6, 7-
 テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1, 2-ジエチル-3-メ
 チル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリベンジル、1,
 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリ
 ド、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムト
 リメチル、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニ
 ウムトリメトキシド、1, 3-ジエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデ
 ニルチタニウムトリベンジル、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-
 テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジエチル-2-メ
 チル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-
 ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウム
 トリメトキシド、1, 3-ジエチル-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラヒド
 ロインデニルチタニウムトリベンジル、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6,
 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3-トリエチル
 -4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3-
 トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキ
 シド、1, 2, 3-トリエチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタ
 ニウムトリベンジル、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチ
 タニウムトリクロリド、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル
 チタニウムトリメチル、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル
 チタニウムトリメトキシド、2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデ
 ニルチタニウムトリベンジル、1-メチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テト
 ラヒドロインデニルチタニウムトリクロリド、1-メチル-2-エチル-4, 5,
 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1-メチル-2-エ

チル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、1-
 メチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムト
 リベンジル、1, 3-ジメチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロイ
 ンデニルチタニウムトリクロリド、1, 3-ジメチル-2-エチル-4, 5, 6
 , 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメチル、1, 3-ジメチル-2-
 エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタニウムトリメトキシド、
 1, 3-ジメチル-2-エチル-4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニルチタ
 ニウムトリベンジル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムト
 リクロリド、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル
 、1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、1,
 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、9-メチル-
 1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、9-メチ
 ル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、9-メ
 チル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、

 9-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジ
 ル、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムトリク
 ロリド、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウムト
 リメチル、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタニウム
 トリメトキシド、9-エチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロフルオレニルチタ
 ニウムトリベンジル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレ
 ニルチタニウムトリクロリド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロ
 フルオレニルチタニウムトリメチル、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタ
 ヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,
 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル、9-メチル-1, 2,
 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、
 9-メチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタ
 ニウムトリメチル、9-メチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒド
 ロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9-メチル-1, 2, 3, 4, 5,
 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリクロリド、9-エチル-

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメチル、9-エチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリメトキシド、9-エチル-1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフルオレニルチタニウムトリベンジル等、およびこれらの化合物におけるチタンをジルコニウムやハフニウムに置換したもの、あるいは他の族、またはランタノイド系列の遷移金属元素の類似化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

(III) 一般式(5)に関する具体例を以下に示す。テトラメチルチタニウム、テトラベンジルチタニウム、テトラエチルチタニウム、テトラフェニルチタニウム、テトラメトキシチタニウム、テトラエトキシチタニウム、テトラフェノキシチタニウム、テトラ(ジメチルアミノ)チタニウム、テトラ(ジエチルアミノ)チタニウム、テトラ(ジフェニルアミノ)チタニウム、Macromolecules 1997,30,1562-1569やJournal of Organometallic Chemistry 514 (1996) 213-217等に記載されているBis-(phenoxo)titanium 化合物やMacromolecules 1996,29,5241-5243やOrganometallics 1997, 16, 1491-1496 等に記載されているDiamide titanium化合物等、およびこれらの化合物におけるチタンをジルコニウムやハフニウムに置換したもの、あるいは他の族、またはランタノイド系列の遷移金属元素の類似化合物を挙げることができる。

(IV) 前記一般式(6)で表される遷移金属化合物において、 M^2 は周期律表8~10族の遷移金属を示すが、具体的には鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金などが挙げられるが、そのうちニッケル、パラジウムが好ましい。また、 L^1 , L^2 はそれぞれ配位結合性の配位子を表わし、 X^1 , Y^1 はそれぞれ共有結合性、又はイオン結合性の配位子を表している。ここで X^1 , Y^1 については、前述したように、具体的には水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基、炭素数1~20、好ましくは1~10のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1~20、好ましくは1~12のリン含有炭化水素基(例えば、ジフェニルホスフィン基など)又は炭素数1~20、好ましくは1~12の珪素含有炭化水素基(例えば、トリメチルシリル基など)、炭素数1~20、好ましくは1~12の炭化水素基あるいはハロゲン含有硼素化合物(例えばB

(C_6H_5)₄, BF_4) を示す。これらの中でハロゲン原子及び炭化水素基が好ましい。この X^1 及び Y^1 はたがい同一であっても異なってもよい。さらに、 L^1 , L^2 の具体例としては、トリフェニルホスフィン；アセトニトリル；ベンゾニトリル；1, 2-ビスジフェニルホスフィノエタン；1, 3-ビスジフェニルホスフィノプロパン；1, 1'-ビスジフェニルホスフィノフェロセン；シクロオクタジエン；ピリジン；ビストリメチルシリルアミノビストリメチルシリルイミノホスホランなどを挙げることができる。

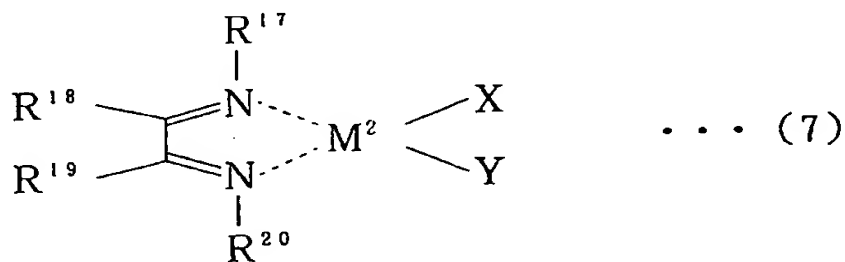
なお、上記 L^1 , L^2 , X^1 および Y^1 は、それぞれ互いに結合して環構造を形成してもよい。

【0022】

一方、周期律表第8～10族の遷移金属化合物は、ジイミン化合物を配位子とするものが好ましく、このようなものとしては、例えば一般式(7)

【0023】

【化5】



【0024】

(式中、 R^{17} および R^{20} はそれぞれ独立に炭素数1～20の脂肪族炭化水素基または全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基、 R^{18} および R^{19} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を示し、 R^{18} と R^{19} はたがい結合して環を形成していてもよく、 X および Y はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20の炭化水素基、 M^2 は周期律表第8ないし10族の遷移金属を示す。)

で表される錯体化合物を挙げることができる。

【0025】

上記一般式(7)において、 R^{17} および R^{20} のうちの炭素数1～20の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基または炭素数3～20のシクロアルキル基など、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。なお、シクロアルキル基の環上には低級アルキル基などの適当な置換差が導入されていてもよい。また、全炭素数7～20の環上に炭化水素基を有する芳香族基としては、例えばフェニル基やナフチル基などの芳香族環上に、炭素数1～10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が1個以上導入された基などが挙げられる。この R^{17} および R^{20} としては、環上に炭化水素基を有する芳香族基が好ましく、特に2,6-ジイソプロピルフェニル基が好適である。 R^{17} および R^{20} は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。

【0026】

また、 R^{18} および R^{19} のうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基などが挙げられる。ここで、炭素数1～20の直鎖状若しくは分岐状アルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基としては、前記 R^{17} および R^{20} のうちの炭素数1～20の脂肪族炭化水素基の説明において例示したものと同一ものを挙げる事ができる。また炭素数6～20のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基などが挙げられ、炭素数7～20のアラルキル基としては、例えばベンジル基やフェネチル基などが挙げられる。この R^{17} および R^{18} は、たがいに同一であってもよく、異なってもよい。また、たがいに結合して環を形成していてもよい。

【0027】

一方、 X および Y のうちの炭素数1～20の炭化水素基としては、上記 R^{18} お

よび R^{19} における炭素数 1 ~ 2 0 の炭化水素基について、説明したとおりである。この X および Y としては、特にメチル基が好ましい。また、X と Y は、たがいに同一であってもよく異なってもよい。

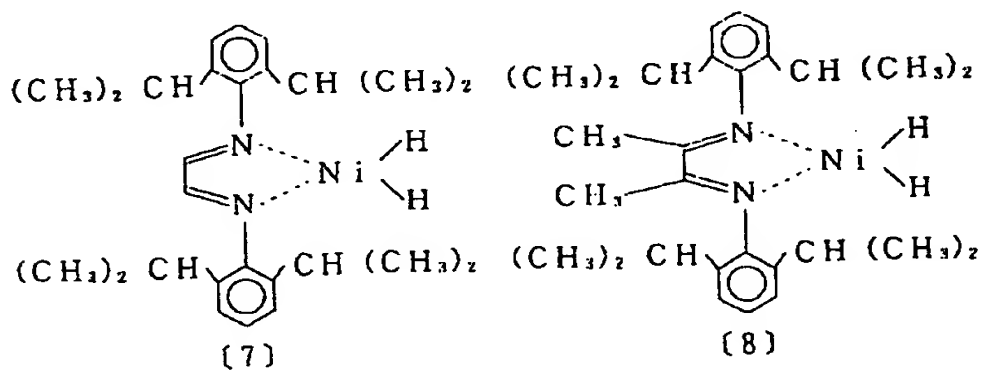
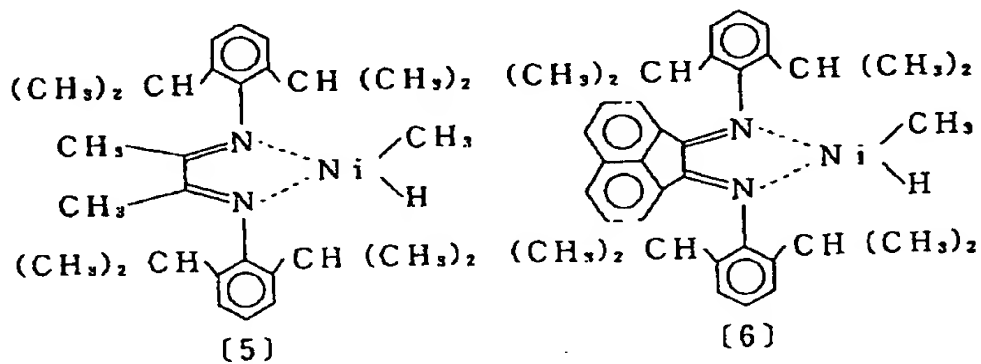
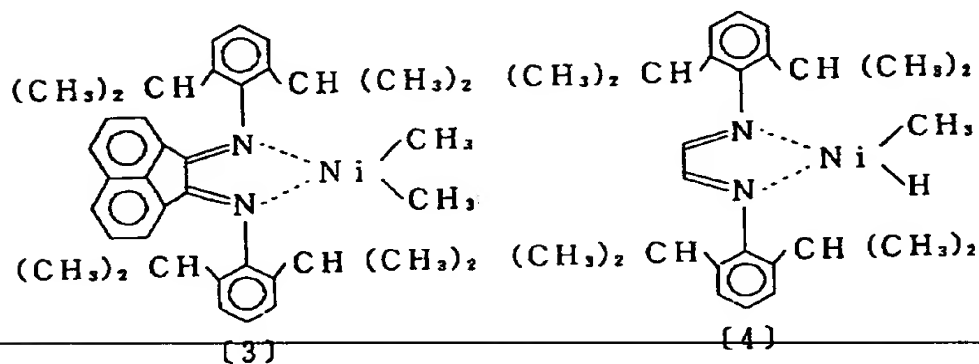
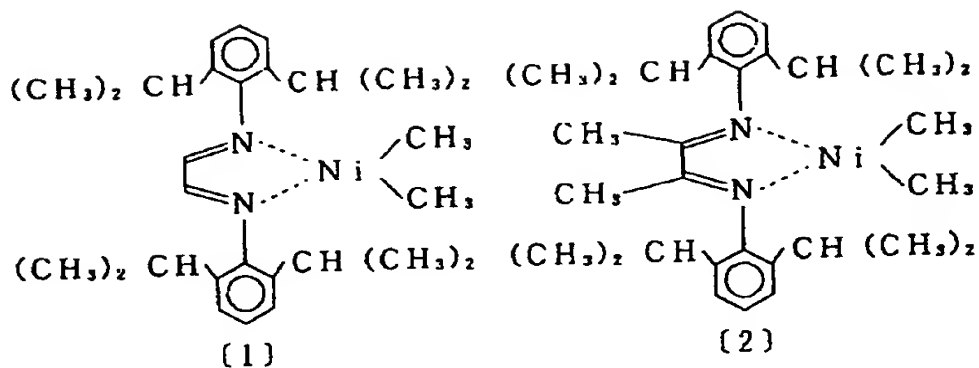
M^2 の周期律表第 8 ないし 1 0 族の遷移金属としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、鉄、コバルト、ロジウム、ルテニウムなどが挙げられ、ニッケル、パラジウムが好ましい。

【 0 0 2 8 】

前記一般式 (7) で表される錯体化合物の例としては、下記の式 [1] , [2] , [3] , [4] , [5] , [6] , [7] , [8] , [9] , [10] , [11] および [12] で表される化合物などを挙げることができる。

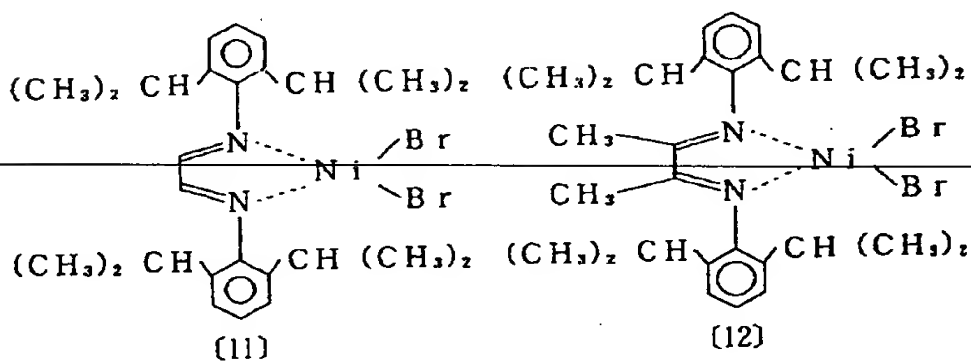
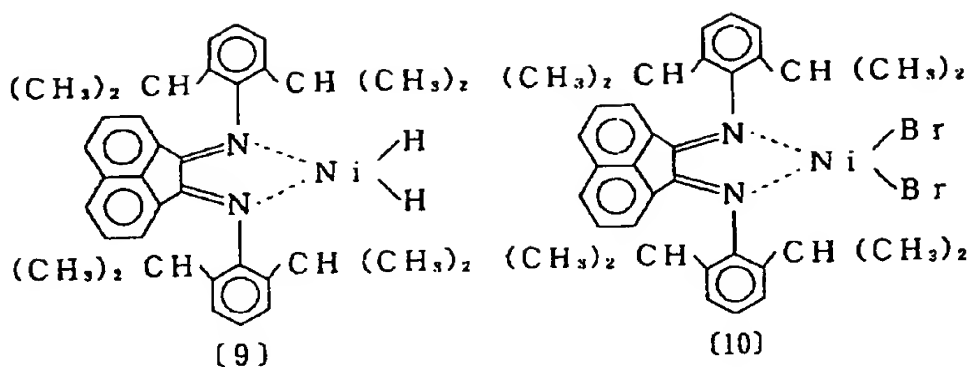
【 0 0 2 9 】

【化 6】



【0030】

【化7】



【0031】

この一般式(7)で表される遷移金属化合物の具体例としては、ジブロモビス
トリフェニルホスフィンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンニッケ
ル、ジブロモジアセトニトリルニッケル、ジブロモジベンゾニトリルニッケル、
ジブロモ(1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル、ジブロモ(1
,3-ビスジフェニルホスフィノプロパン)ニッケル、ジブロモ(1,1'-ジ
フェニルビスホスフィノフェロセン)ニッケル、ジメチルビスジフェニルホスフ
インニッケル、ジメチル(1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケル
,メチル(1,2-ビスジフェニルホスフィノエタン)ニッケルテトラフルオロ
ボレート,(2-ジフェニルホスフィノ-1-フェニルエチレンオキシ)フェニ

ルピリジンニッケル、ジクロロビストリフェニルホスフィンパラジウム、ジクロロジベンゾニトリルパラジウム、ジクロロジアセトニトリルパラジウム、ジクロロ（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）パラジウム、ビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート、ビス（２，２’－ビピリジン）メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラートなどを挙げることができる。

【００３２】

なかでも、メチル（１，２－ビスジフェニルホスフィノエタン）ニッケルテトラフルオロボレートやビストリフェニルホスフィンパラジウムビステトラフルオロボレート、ビス（２，２’－ビピリジン）メチル鉄テトラフルオロボレートエーテラートのようなカチオン型錯体が好ましく用いられる。

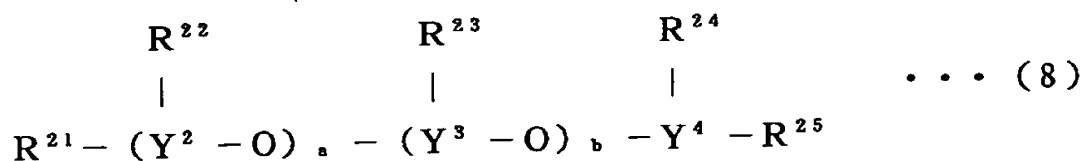
本発明においては、前記錯体化合物を一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

（Ｂ）酸素含有化合物

下記一般式（８）で表される化合物

【００３３】

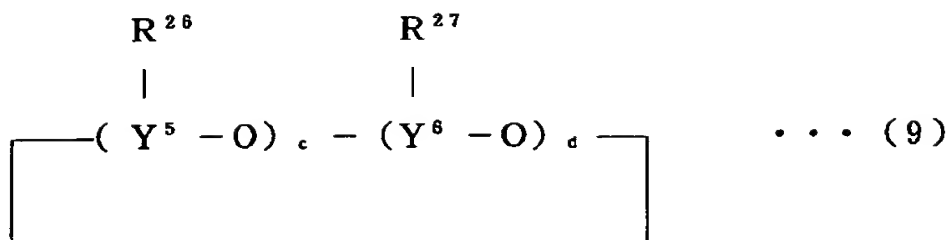
【化８】



及び／又は一般式（９）

【００３４】

【化9】



で表される酸素含有化合物である。

上記一般式(8)及び(9)において、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{27}$ はそれぞれ炭素数1～8のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基が挙げられる。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{27}$ はたがいに同一でも異なってもよく、 R^{26} 及び R^{27} はたがいに同一でも異なってもよい。 $\text{Y}^2 \sim \text{Y}^6$ はそれぞれ周期律表13族元素を示し、具体的にはB、Al、Ga、In及びTlが挙げられるが、これらの中でB及びAlが好適である。 $\text{Y}^2 \sim \text{Y}^4$ はたがいに同一でも異なってもよく、 Y^5 及び Y^6 はたがいに同一でも異なってもよい。また、*a*～*d*はそれぞれ0～50の数であるが、(*a* + *b*)及び(*c* + *d*)はそれぞれ1以上である。*a*～*d*としては、それぞれ1～20の範囲が好ましく、特に1～5の範囲が好ましい。

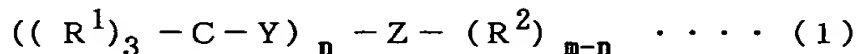
【0035】

このような触媒成分として用いる酸素含有化合物としては、アルキルアルミノキサンが好ましい。具体的な好適例としては、メチルアルミノキサンやイソブチルアルミノキサンが挙げられる。

(C) 成分

下記一般式(1)で表される化合物である。

【0036】



(式中、 R^1 は、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコ

キシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、それぞれの R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。またそれぞれの R^1 は、必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。Y は、16 族の元素を示し、Z は、2 族～13 族の金属元素を示す。 R^2 は、炭化水素基を示す。m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、n は、1～(m-1) の整数を示す。)

なかでも、次のものが好ましく用いられる。即ち、(1) Y が酸素であり、Z がアルミニウムであるもの、(2) 3 個の R^1 のうち、少なくとも 1 つが炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基であるもの、(3) 3 個の R^1 のすべてが炭素数 1 以上の炭化水素基であるもの、(4) 3 個の R^1 のすべてが炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、好ましくはフェニル基であるもの、(5) R^2 が炭素数 2 以上のアルキル基であるものである。

【0037】

具体的には、 R^1 がすべてフェニル基であり、Y が酸素、Z がアルミニウムであり、n = 1 であり、 R^2 がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。

(C) 成分としては、上記一般式で表される構造を持つものであれば、その製造方法は特に問わないが、①一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$ で表される化合物、又は①一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$ 、 $R^4 - CO - R^5$ もしくは $R^6 - CO - OR^7$ で表される化合物から選ばれた少なくとも 1 種と、②一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物とを反応させることにより得られたものが好適に用いられる。(式中、 R^1 は炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30 のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 はそれぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～30 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、炭素数 1～30 のアルコキシ基、炭素数 6～30 のアリーロキシ基、炭素数 1～30 のチオアルコキシ基、炭素数 6～30

のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Z は、2 族～13 族の金属元素を、m は、金属元素 Z の価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。）

具体的には、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた少なくとも 1 種とアルミニウム化合物との反応生成物である。好ましくはアルコール類とアルミニウム化合物との反応生成物である。この場合においても、(1) $(R^1)_3$ における 3 個の R^1 のうち、少なくとも 1 つが炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基であるもの、(2) $(R^1)_3$ における 3 個の R^1 のすべてが炭素数 1 以上の炭化水素基であるもの、(3) $(R^1)_3$ における 3 個の R^1 のすべてが炭素数 6～30 の芳香族炭化水素基、好ましくはフェニル基であるもの、(4) R^2 が炭素数 2 以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、具体的には、 R^1 がすべてフェニル基であり、 R^2 がイソブチル基であるものが好ましく挙げられる。即ち、トリフェニルメチルアルコールとトリイソブチルアルミニウムとの反応生成物を最も好ましくあげることができる。

【0038】

①の化合物と②の化合物の反応条件としては特に制限はないが、次のような条件が好ましく選ばれる。即ち、配合比については、モル比で、①の化合物：②の化合物＝1：0.1～10、好ましくは 1：0.5～2、さらに好ましくは 1：0.8～1.2 である。反応温度は -80°C ～ 300°C 、好ましくは -10°C ～ 50°C であり、反応時間は 0.1 分～50 時間、好ましくは 0.1 分～3 時間である。また反応時に使用する溶媒も制限はないが、重合時に使用される溶媒が好ましく用いられる。

【0039】

さらには、(C) 成分として、上記一般式で示される化合物ではなく、次に示す (C1) の化合物と (C2) の化合物を直接触媒合成の場合、又は重合の場に投入してもよい。即ち、この場合は、触媒成分としては、前記 (A) 遷移金属化合物、(B) 酸素含有化合物、(C1)、(C2)、及び必要に応じて用いられる

(D) アルキル化剤ということになる。

【0040】

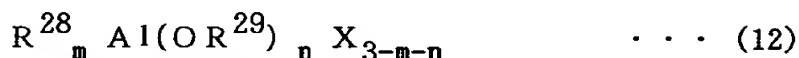
(C1) とは、一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$ で表される化合物、又は一般式 $(R^1)_3 - C - OR^3$, $R^4 - CO - R^5$ もしくは $R^6 - CO - OR^7$ で表される化合物から選ばれた少なくとも1種であり、(C2) とは、一般式 $Z(R^2)_m$ で表される化合物である。

(式中、 R^1 は炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^1 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。また R^1 はそれぞれ必要に応じて結合し、環構造を形成してもよい。 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～30の脂肪族炭化水素基、炭素数6～30の芳香族炭化水素基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数6～30のアリーロキシ基、炭素数1～30のチオアルコキシ基、炭素数6～30のチオアリーロキシ基、アミノ基、アミド基、又はカルボキシル基を示し、 R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び R^7 は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよい。Zは、2族～13族の金属元素を、mは、金属元素Zの価数の整数を示し、 R^2 は、炭化水素基を示す。)

具体的には、(C1) としては、アルコール類、エーテル類、アルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、カルボン酸エステル類から選ばれた少なくとも1種、好ましくはアルコール類が挙げられ、(C2) としては、アルミニウム化合物が挙げられる。この場合においても、(1) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のうち、少なくとも1つが炭素数6～30の芳香族炭化水素基であるもの、(2) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のすべてが炭素数1以上の炭化水素基であるもの、(3) $(R^1)_3$ における3個の R^1 のすべてが炭素数6～30の芳香族炭化水素基、好ましくはフェニル基であるもの、(4) R^2 が炭素数2以上のアルキル基であるものが好ましく用いられ、より具体的には、(C1) としては、トリフェニルメチルアルコールが挙げられ、(C2) としては、トリイソブチルアルミニウムとを最も好ましく挙げるができる。

(D) アルキル化剤

本発明のオレフィン系重合体製造用触媒においては、必要に応じて、アルキル化剤が用いられる。アルキル化剤としては様々なものがあるが、例えば、一般式 (12)



[式中、 R^{28} 及び R^{29} は、それぞれ炭素数1～8、好ましくは1～4のアルキル基を示し、 X は水素原子あるいはハロゲン原子を示す。また、 m は $0 < m \leq 3$ 、好ましくは2あるいは3、最も好ましくは3であり、 n は $0 \leq n < 3$ 、好ましくは0あるいは1である。]

で表わされるアルキル基含有アルミニウム化合物や一般式 (13)



[式中、 R^{28} は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有マグネシウム化合物、さらには一般式 (14)



式中、 R^{28} は前記と同じである。]

で表わされるアルキル基含有亜鉛化合物等が挙げられる。

【0041】

これらのアルキル基含有化合物のうち、アルキル基含有アルミニウム化合物、とりわけトリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウム化合物が好ましい。具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ n -プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ n -ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ t -ブチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジ n -プロピルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジ n -ブチルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジ t -ブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジメチルアルミニウムメトキサイド、ジメチルアルミニウムエトキサイド等のジアルキルアルミニウムアルコキサイド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジア

ルキルアルミニウムハイドライド等があげられる。さらには、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジ n -プロピルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム等のジアルキルマグネシウムやジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジ n -プロピルエチル亜鉛、ジイソプロピル亜鉛等のジアルキル亜鉛をあげることができる。

2. 触媒の調製方法

(1) 各成分の接触順序

本発明においては、各成分の接触順序に特に制限はなく、以下のような順序で接触させることができる。

(i) (A) 成分、(B) 成分及び (C) 成分を用いる場合は、例えば、① (A) 成分と (B) 成分を接触させ、それに (C) 成分を接触させる方法や、② (A) 成分と (C) 成分を接触させ、それに (B) 成分を接触させる方法や、③ (B) 成分と (C) 成分を接触させ、それに (A) 成分を接触させる方法、さらには、④ 3 成分を同時に接触させる方法が挙げられる。

【0042】

さらに、所望により (D) 成分を用いる場合においても、該 (D) 成分の接触順序は問わない。すなわち、(A) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよく、(B) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよく、また (C) 成分に (D) 成分を接触させてから用いてもよい。さらには、(A)、(B)、(D) 成分を予め接触させておき、その後、(C) 成分を接触させる方法でもよい。

(ii) (A) 成分、(B) 成分、(C1) 成分、及び (C2) 成分を用いる場合も、上記 (i) の場合と同様に各成分を接触させる順序は問わないが、(C1) 成分と (C2) 成分については、他の成分を接触させる前に予め接触させておくのが好適である。さらに、所望により (D) 成分を用いる場合においても、上記 (i) の場合と同様と同様である。

(2) 各成分の割合

① (A) 成分と (B) 成分のモル比は、(B) 成分として、酸素含有化合物を用いる場合、通常 (A) 成分 1 モルに対し、(B) 成分が、有機アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で 1 ~ 10,000、好ましくは、10

～1,000の範囲で選ばれる。

【0043】

② (C) 成分は、(A) 成分1モルに対し、(C) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で0.5～1,000、好ましくは、1～100の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、(A) 成分1モルに対し、(D) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で0.5～1,000、好ましくは、1～100の範囲で選ばれる。

【0044】

③ (C) 成分を用いず、(C1) 成分及び(C2) 成分を用いる場合、モル比で、(C1) 成分：(C2) 成分＝1：0.1～10、好ましくは1：0.5～2、さらに好ましくは1：0.8～1.2である。(C2) 成分は、(A) 成分1モルに対し、(C2) 成分が、アルミニウム化合物の場合は、アルミニウム原子のモル比で0.5～1,000、好ましくは、1～100の範囲で選ばれる。(D) 成分の配合量については、上記②と同様である。

(3) 各成分の接触条件

触媒成分の接触については、窒素等の不活性気体中、重合温度以下で行なうことができるが、-30～200℃の範囲で行なってもよい。

(4) また、本発明においては、触媒の各成分、特に(B) 成分を適当な担体に担持させて用いてもよい。担体の種類については、特に制限はなく、無機酸化物等の無機担体が好ましく用いられる。無機酸化物としては、具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、グラスファイバー等が挙げられる。これらの中では、特に、 SiO_2 や Al_2O_3 が好ましく用いられる。なお、これらの無機酸化物担体は少量の炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩等を含有していてもよい。担体の性状には特に制限はないが、平均粒径が通常1～300 μm 、好ましくは10～200 μm 、より好ましくは20～100 μm である。

II. オレフィン系重合体の製造方法

1. 重合に供されるモノマー

本発明のオレフィン系重合体の製造方法は、前記のオレフィン類の重合用触媒

を用いてオレフィン類の単独重合、オレフィン類と他のオレフィン類との共重合（すなわち、異種のオレフィン類相互の共重合）を好適に行うことができる。

【0045】

オレフィンとしては特に制限はないが、炭素数2～20の α -オレフィンが好ましい。なかでもエチレン、プロピレンが好ましい。

α -オレフィンとしては、例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ブテン、4-フェニル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3,3-ジメチル-1-ペンテン、3,4-ジメチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘキセン、6-フェニル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、ビニルシクロヘキサン等の α -オレフィン類、ヘキサフルオロプロペン、テトラフルオロエチレン、2-フルオロプロペン、フルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、3-フルオロプロペン、トリフルオロエチレン、3,4-ジクロロ-1-ブテン等のハロゲン置換 α -オレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン等の環状オレフィン等が挙げられる。

【0046】

本発明においては、上記オレフィン類は一種用いてもよいし、二種以上を任意に組み合わせて用いてもよい。

2. 重合条件

本発明においては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。予備重合前記触媒に、例えば、少量のオレフィン類を接触させることにより行うことができるが、その方法には特に制限はなく、公知の方法で行うことができる。予備重合に用いるオレフィン類については特に制限はなく、前記したものを用いることができる。予備重合温度は、通常-20～200℃、好ましくは-1℃～130℃である。予備重合において、溶媒としては、不活性炭化水素、脂肪族炭

化水素、芳香族炭化水素、モノマーなどを用いることができる。

【0047】

また、オレフィン類を重合させる方法については特に制限はなく、スラリー重合法、溶液重合法、気相重合法、塊状重合法、懸濁重合法など、任意の重合法を採用することができる。この場合、触媒の各成分とモノマーとの接触順序についても制限はない。即ち、前記のように触媒の各成分を予め混合して触媒を調製したのち、そこへモノマーを投入する方法でもよい。或いは、触媒の各成分を予め混合して触媒を調製しておくのではなく、触媒の各成分とモノマーを全く任意の順序で重合の場に投入する方法でもよい。好ましい形態としては、前記(C)成分、又は(C1)成分並びに(C2)成分以外の成分、即ち、(A)成分、(B)成分、(D)成分を予め混合しておき、一方、モノマーと前記(C)成分、又はモノマーと(C1)成分並びに(C2)成分とを別に混合しておき、しかる後に、これら両者を重合直前に混合することにより、重合を行なわせる方法が挙げられる。

【0048】

重合溶媒を用いる場合には、その溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等の炭化水素類やハロゲン化炭化水素類などが挙げられる。これらは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、重合に用いるモノマーもその種類によっては使用することができる。

【0049】

また、重合反応における触媒の使用量は、溶媒1リットル当たり、(A)成分が、通常0.1~100マイクロモル、好ましくは0.5~25マイクロモルの範囲になるように選ぶのが重合活性および反応器効率の面から有利である。

重合条件については、圧力は、通常、常圧~2000 kg/cm² Gの範囲が選択される。また、反応温度は、通常、-50~250℃の範囲である。重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択および水素の導入などが挙げられる。

【0050】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

【実施例1】

(1) (C) 成分の調製

トリフェニルメタノール 455 ミリグラム (1.75 mmol) のトルエン溶液に 2M のトリイソブチルアルミニウム 0.875 ミリリットルを -78°C で添加し、室温にて 24 時間攪拌した。このとき得られた (C) 成分の濃度は、0.1 mol / リットルである。

【0051】

生成物を $^1\text{H-NMR}$ 測定することにより、(C) 成分が調製されていることが確認できた。

(2) シリカ担持メチルアルミノキサンの調製

SiO_2 (フジシリシア化学社製 SP-10) 27.1 g を 500 ミリリットル シュレンクにとり、減圧下、 200°C にて 4 時間乾燥し、焼成 SiO_2 25.9 g を得た。この焼成 SiO_2 をドライアイス / メタノールバスにて -78°C に冷却したトルエン 400 ミリリットル中に投入し、攪拌した。攪拌状態で、この懸濁液中に 1.5 mol / リットルのメチルアルミノキサン / トルエン溶液 145.5 ミリリットルを 1 時間かけて全量滴下投入した。この状態で 4 時間放置した後、 -78°C から 20°C まで 6 時間かけて昇温し、さらにこの状態で 4 時間放置した。その後、 20°C から 80°C まで 1 時間かけて昇温し、 80°C にて 4 時間放置することにより、シリカとメチルアルミノキサンの反応を完了させた。この懸濁液を 60°C でろ過し、得られた固形物を 60°C 、400 ミリリットルのトルエンで 2 回洗浄した。洗浄後の固形物を 60°C にて 4 時間減圧乾燥し、シリカ担持メチルアルミノキサン 33.69 g を得た。メチルアルミノキサンの担持率は 23.12 重量 % であった。このシリカ担持メチルアルミノキサン全量に n-ヘプタンを加え、全容量を 500 ミリリットルとし、メチルアルミノキサン濃度 0.27 mol / リットルの懸濁液を得た。

(3) プロピレンの重合

内容積 1 リットルのステンレス製オートクレーブにヘプタン 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 0.5 ミリモル、上記 (1) で調製した (C) 成分の溶液 50 マイクロモル、さらに上記 (2) で調製したシリカ担持メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で 0.25 ミリモル、さらにジメチルシリレンビス (2-メチル-4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド 1 マイクロモルを、トルエン中で 5 分間予備接触させ、触媒として投入した。ここで、全圧で $8.0 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ までプロピレンガスを導入し、重合中圧力が一定になるように調圧器によりプロピレンガスの供給を続けた。重合温度 70°C にて 60 分間重合を行なった後、減圧下、乾燥することによりプロピレン重合体 33.2 グラムを得た。極限粘度 (135°C , テトラリン) は、 $[\eta] = 1.2$ であった。

〔比較例 1〕

(1) 重合体製造用触媒成分の混合

実施例 1 (2) と同様に行なった。

(2) オレフィンの重合

実施例 1 (3) とは異なり、実施例 1 (1) の (C) 成分を投入しなかった。それ以外は実施例 1 と同様に行なった。

【0052】

結果として、プロピレン重合体 16.0 グラムを得た。極限粘度 (135°C , テトラリン) は、 $[\eta] = 1.3$ であった。

【0053】

【発明の効果】

本発明のオレフィン類の重合用触媒を用いることにより、オレフィン系重合体を効率よく、安価に製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 オレフィン系重合体を効率よく、安価に製造しうる重合用触媒、オレフィン系重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 遷移金属化合物、(B) 酸素含有化合物、(C) 特定の金属化合物、好ましくは特定の有機アルミ化合物、及び必要に応じて用いられる(D) アルキル化剤からなるオレフィン類の重合用触媒。オレフィン系重合体の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)